

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-283236

(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.Cl.

G11B 5/70
// G11B 5/84

(21)Application number : 10-084611

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 30.03.1998

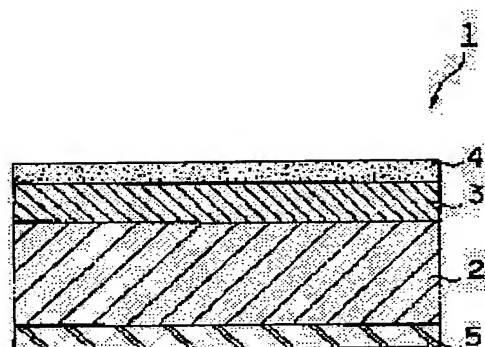
(72)Inventor : NAKAYAMA HIDEHIKO
YAMASHITA KAZUTAKA
ISHIKAWA AKIRA

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic recording medium excellent in electromagnetic conversion characteristics and overwriting characteristics.

SOLUTION: This magnetic recording medium has such features that the uppermost magnetic layer contains an acicular or spindle-like ferromagnetic powder having ≤ 90 nm major axial length and ≤ 18.0 nm crystal grain size and a polymer binder having a polar group on one end of the polymer chain, and that the SFD of the uppermost magnetic layer 4 is controlled to < 0.2 .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the magnetic-recording medium by which it comes at least to prepare much more magnetic layer which it comes to contain ferromagnetic powder and a binder on a base material Major-axis length is 90nm or less as the above-mentioned ferromagnetic powder, and microcrystal size uses the macromolecule binder 18.0nm or less which has a polar group at the piece end of a macromolecule chain as the above-mentioned binder, while using the ferromagnetic powder of the shape of needlelike or a spindle. Furthermore, the magnetic-recording medium characterized by making SFD of the above-mentioned magnetic layer less than into 0.2.

[Claim 2] The magnetic-recording medium according to claim 1 which the interlayer containing nonmagnetic powder and a binder is further prepared between the above-mentioned magnetic layer and the above-mentioned base material, and is characterized by the orientation coefficients of this nonmagnetic powder being 0.4-0.7.

[Claim 3] The magnetic-recording medium according to claim 1 or 2 characterized by making calender processing after formation of the above-mentioned magnetic layer, and making physical processing and/or magnetic processing after this calender processing, and being manufactured.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-283236

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 1 1 B 5/70

G 1 1 B 5/70

// G 1 1 B 5/84

5/84

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-84611

(22) 出願日 平成10年(1998) 3 月30日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 中山 英比古

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 山下 和孝

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

(72) 発明者 石川 彰

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

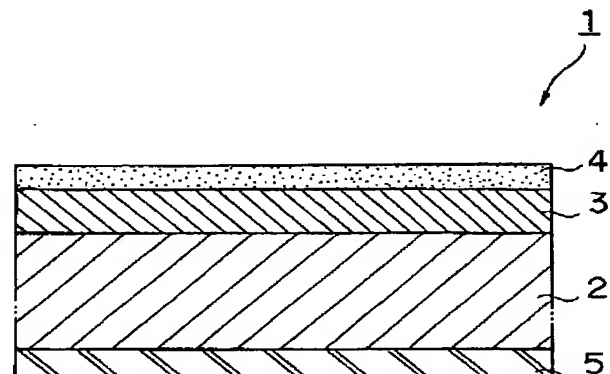
(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修 (外1名)

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 電磁変換特性およびオーバーライト特性に優れた磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 最上層磁性層に、長軸長が90nm以下で且つ結晶子サイズが18.0nm以下の針状または紡錘状の強磁性粉末を用いると共に高分子鎖の片末端に極性基を有する高分子結合剤を用い、更に最上層磁性層のSFDを0.2未満としたことを特徴とする磁気記録媒体。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 強磁性粉末および結合剤を含有してなる少なくとも一層の磁性層が支持体上に設けられてなる磁気記録媒体において、

上記強磁性粉末として長軸長が 90 nm 以下で且つ結晶子サイズが 18.0 nm 以下の針状または紡錘状の強磁性粉末を用いると共に上記結合剤として高分子鎖の片末端に極性基を有する高分子結合剤を用い、更に上記磁性層の SFD を 0.2 未満としたことを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 上記磁性層と上記支持体との間に非磁性粉末および結合剤を含有する中間層が更に設けられており、該非磁性粉末の配向係数が 0.4 ~ 0.7 であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 上記磁性層の形成後にカレンダー処理がなされ且つ該カレンダー処理の後に物理的处理および／又は磁気処理がなされて製造されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は磁気記録媒体に関し、更に詳しくは電磁変換特性およびオーバーライト特性に優れた磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年の磁気記録媒体の高記録密度化に伴い、塗布型の磁気記録媒体においては、高保磁力で且つ小粒径の金属磁性粉末が用いられるようになってきている。しかし、そのような金属磁性粉末は凝集構造を形成しやすい性質を有しているので、塗料を調製した場合の分散安定性に欠けるといふ欠点があった。その結果、そのような金属磁性粉末を用いた磁気記録媒体では、電磁変換特性やオーバーライト特性が低下するという問題があった。

【0003】 塗料の分散安定性を高めることを目的として、塗料に配合される結合剤として高分子量のものを用いることが試みられている。高分子量の結合剤を用いることで塗料の分散安定性は向上するが、それと引き換えに磁性粉末の分散性に不具合が生じてしまう。従って、磁性粉末の分散性を維持しつつ塗料の分散安定性を高めることが重要な課題となっている。

【0004】 これとは別に、磁気記録媒体における最上層磁性層の SFD に関する従来の技術としては、例えば米国特許第 5,188,907 号明細書に記載のもの等が知られている。この特許明細書においては、磁性／磁性の重層型磁気記録媒体において、上層磁性層の SFD を 0.30 ~ 0.45 としている。しかしながら、この特許明細書においては、上層磁性層に配合される磁性粉末の粒径については全く言及されておらず、しかも同明細書中の実施例で用いられている磁性粉末は酸化鉄系の磁性粉末のみであり、金属磁性粉末は用いられていない。従っ

て、この特許明細書に記載されている磁気記録媒体では、上述したような、高保磁力で且つ小粒径の金属磁性粉末を含む塗料に特有の分散安定性の問題は起こらない。

05 【0005】

【課題を解決するための手段】 上述の従来の技術に鑑み、本発明の目的は、電磁変換特性およびオーバーライト特性に優れた磁気記録媒体を提供することにある。

【0006】 本発明者らは鋭意検討した結果、磁性層に配合する強磁性粉末および結合剤として特定のものを用い且つ磁性層の SFD の値を特定の値以下とすることによって、上記目的を達成し得る磁気記録媒体が得られることを知見した。

【0007】 本発明は上記知見に基づきなされたもので、強磁性粉末および結合剤を含有してなる少なくとも一層の磁性層が支持体上に設けられてなる磁気記録媒体において、上記強磁性粉末として長軸長が 90 nm 以下で且つ結晶子サイズが 18.0 nm 以下の針状または紡錘状の強磁性粉末を用いると共に上記結合剤として高分子鎖の片末端に極性基を有する高分子結合剤を用い、更に上記磁性層の SFD を 0.2 未満としたことを特徴とする磁気記録媒体を提供することにより上記目的を達成したものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の磁気記録媒体をその好ましい実施形態に基づき図面を参照して説明する。ここで、図 1 は本発明の磁気記録媒体の一実施形態の構成を示す概略図である。

【0009】 図 1 に示す磁気記録媒体 1 においては、支持体 2 上に中間層 3 が設けられており、該中間層 3 に隣接して最上層としての磁性層 4 が設けられている。また、支持体 2 の他方の面上にバックコート層 5 が設けられている。これらの層はどれも所定の塗料を塗布することによって形成されている。

【0010】 図 1 に示す磁気記録媒体 1 では、磁性層 4 の SFD が 0.2 未満である。この SFD の値が 0.2 以上であると、磁性層 4 における磁化の分布がブロードになり、媒体の出力向上が図れない。この SFD の下限値に特に制限はなく、0 に近いほど好ましいが、磁性層に含まれる強磁性粉末の形状のばらつきや配向状態の分布を考えると、その好ましい範囲は 0.05 以上 0.2 未満、特に 0.08 以上 0.18 以下である。磁性層 4 の SFD の値を 0.2 未満とするためには、例えば強磁性粉末として保磁力分布の狭いもの、例えば高保磁力成分をカットしたものを使用したり、磁性層 4 の形成時に該強磁性粉末の分散状態や配向状態を適切にコントロールすればよい。尚、この SFD は磁気記録媒体の長手方向に関して測定されたものである。ここで「磁気記録媒体の長手方向」とは、磁気記録媒体の記録方向を意味する。但し、ヘリカルスキャン記録方式の磁気テープの場

合には、テープの長手方向も含まれる。

【0011】磁性層に含まれる強磁性粉末としては、長軸長が90nm以下で且つ結晶子サイズが18.0nm以下の針状または紡錘状のものが用いられる。長軸長および結晶子サイズがこれらの値よりも大きいと、磁気記録媒体を十分に高密度化できず、また媒体の電磁変換特性を十分に良好なものとすることができない。この強磁性粉末の長軸長および結晶子サイズは何れも小さいほど好ましいが、現状の技術等を考慮すると、長軸長の下限値は20nm程度であり、結晶子サイズの下限値は9.0nm程度である。従って、上記強磁性粉末の長軸長の好ましい範囲は20~90nm、特に25~80nmであり、結晶子サイズの好ましい範囲は9.0~18.0nm、特に10.0~17.0nmである。尚、本明細書にいう長軸長および結晶子サイズは、上記強磁性粉末を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察して測定された値である。

【0012】更に、上記強磁性粉末は、その形状に関し、針状比、即ち長軸長と短軸長との比が1.5~8、特に2~6であることが好ましい。また、上記強磁性粉末のBET比表面積は30~70m²/g、特に40~65m²/gであることが好ましい。

【0013】上記強磁性粉末は、その磁気特性に関し、高記録密度化に対応すべく短波長領域での出力を高めるために、高保磁力のものであることが好ましいが、保磁力が高すぎるとオーバーライト特性が低下するという不都合が起こることがある。従って、強磁性粉末の高保磁力成分をカットし保磁力の分布を狭くするなどして、その値を155~230kA/m、特に165~220kA/mとすることが好ましい。更に該強磁性粉末の保磁力の分布を狭くすることによって、磁性層4のSFDの値を容易に0.2未満となすこともできる。また、上記強磁性粉末は、その飽和磁化の値が130~210Am²/kg、特に140~200Am²/kgであることが好ましい。飽和磁化の値が上記下限値に満たないと、記録された信号の残留磁化が小さくなって出力が低下することがあり、一方、上記上限値を超えると、各強磁性粉末間の相互作用が大きくなるため、結果的に磁性粉末が凝集状態となって磁性層4の表面性が悪化し所望の出力を得ることが困難となる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0014】更に、上記強磁性粉末は、その磁気特性に関し、そのSFDの値が0.05~0.18、特に0.06~0.14であることが、磁性層4のSFDの値を容易に0.2未満となし得る点から好ましい。

【0015】好ましく用いられる強磁性粉末は、針状または紡錘状の強磁性金属粉末および強磁性酸化鉄系粉末であり、特に針状または紡錘状の強磁性金属粉末を用いることが好ましい。該強磁性金属粉末としては、金属分が50重量%以上であり、該金属分の60%以上が鉄で

ある、鉄を主体とする強磁性金属粉末が挙げられる。該強磁性金属粉末の具体例としては、例えば特開平9-35246号公報の第3欄42~44行に記載のもの等が挙げられる。

50 【0016】上記強磁性金属粉末には、その分散性などを向上させるために特開平9-35246号公報の第4欄9~24行に記載の表面処理を施してもよい。表面処理に用いられる物質としては、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、SnO₂、Sb₂O₃、La₂O₃、Ce₂O₃、Y₂O₃、ZnOなどの無機質酸化物が挙げられる。また、上記強磁性金属粉末には、必要に応じて希土類元素や遷移金属元素を含有させることもできる。

15 【0017】磁性層4に上記強磁性粉末と共に配合される結合剤としては、上述の通り、高分子鎖の片末端に極性基を有する高分子結合剤が用いられる。上述の通り、高保磁力で且つ小粒径の強磁性粉末が配合された塗料は分散安定性に欠けるが、該強磁性粉末と共に斯かる結合剤を用いることによって、該強磁性粉末の分散性が維持されつつ塗料の分散安定性が高まる。その結果、塗料の塗布特性が良好となり、塗膜品質の優れた磁性層を形成することができる。斯かる高分子結合剤の例としては、図2(a)に示すようなターミナル型、同図(b)に示すようなブロック型、同図(c)に示すようなグラフト型および同図(d)に示すようなシングルブロック型などがあり、何れも本発明において好ましく用いられる。

20 【0018】上記結合剤における極性基としては、SO₃M、COOM、OH、NO₂、NH₂、PO₄M₂、SO₄M(MはH、NH₄、Na又はKを表す)及びエポキシ基などが用いられ、強磁性粉末に対する分散能の高さの点からSO₃M、SO₄M、PO₄M₂、COOMが特に好ましく用いられる。これらの極性基は一種または二種以上を組み合わせ用いることもできる。

25 【0019】上記結合剤は、上述の通り高分子鎖の片末端に極性基を有するものであり、これに加えて高分子鎖の側鎖に極性基を有していてもよい。これによって、上記強磁性粉末の分散性が一層向上する。側鎖に導入される極性基としては、一級または二級のOH、エポキシ基、カルボキシル基などが好ましい。

40 【0020】上記結合剤の具体例としては、塩化ビニル系共重合体及びその変成物、ポリウレタン樹脂、アクリル酸、メタクリル酸及びそのエステル共重合体、アクリロニトリルの共重合体(ゴム系の樹脂)、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、繊維素系樹脂、ポリアミド樹脂などが挙げられ、特に塩化ビニル系共重合体を用いることが好ましい。上記結合剤の数平均分子量(GPCを用いポリスチレン換算した値)は2,000~200,000であることが好ましい。

50 【0021】高分子鎖の片末端に極性基を導入する方法には特に制限はない。例えば結合剤として塩化ビニル系

共重合体を用いる場合には、塩化ビニルを主成分とするビニル系モノマー類、重合開始剤および片末端に極性基を有する連鎖移動剤を含む重合系を反応させることにより、塩化ビニル系共重合体の高分子鎖の片末端に極性基を導入させることができる。尚、上記連鎖移動剤として

は、2-メルカプトエタンスルホン酸（塩）、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、メルカプト酢酸（塩）、2-メルカプト-5-ベンゾイミダゾールスルホン酸（塩）、3-メルカプト-2-ブタノール、2-メルカプトブタノール、3-メルカプト-2-プロパノール、N（2-メルカプトプロピル）グリシン、チオグルコール酸アンモニウム、 β -メルカプトエチルアミン塩酸塩などのメルカプト化合物が好ましく用いられる。

【0022】高分子鎖の片末端に極性基を有する上記結合剤は、磁気記録媒体に通常用いられている結合剤と併用することもできる。そのような結合剤としては、高分子鎖の側鎖にスルホン酸基、硫酸基またはエポキシ基を有するポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【0023】上記結合剤は、上記強磁性粉末100重量部に対して2~50重量部、特に5~25重量部配合されることが好ましい。

【0024】磁性層4は、上記強磁性粉末および結合剤を含有することに加えて、研磨材粒子、潤滑剤、カーボン粉末および硬化剤等を含有していてもよい。

【0025】上記研磨材粒子としては、例えばアルミナ、シリカ、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 等のモース硬度が7以上の物質の粉末が好ましく用いられる。該研磨材粒子の平均粒径（一次粒子）は、走行時の摩擦係数の低下および走行耐久性の向上の点から0.03~0.40 μm であることが好ましく、0.05~0.30 μm であることが更に好ましい。上記研磨材粒子は、上記強磁性粉末100重量部に対して、1~50重量部、特に2~25重量部配合されることが好ましい。

【0026】上記潤滑剤としては、一般に脂肪酸及び脂肪酸エステルが用いられる。脂肪酸としては、炭素数8~28の直鎖又は分岐鎖のものが好ましく、具体的には、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸等が好ましい。一方、脂肪酸エステルとしては、例えば、上記脂肪酸のアルキルエステル等が挙げられ、総炭素数12~36のものが好ましい。上記潤滑剤は、上記強磁性粉末100重量部に対して、0.5~15重量部、特に0.8~10重量部配合されることが好ましい。

【0027】上記カーボン粉末は、磁気記録媒体の帯電防止剤や固体潤滑剤として用いられるものである。該カーボン粉末としては、平均粒径（一次粒子）が10~300nm（特に10~80nm、とりわけ15~55nm）のカーボンブラックを用いることが好ましい。また、該カーボン粉末として、平均粒径の異なる二種以上のカーボンブラックを組み合わせ用いることもでき

る。上記カーボン粉末は、上記強磁性粉末100重量部に対して、0.1~40重量部、特に0.1~25重量部配合されることが好ましい。

【0028】上記硬化剤としては、一般に、日本ポリウレタン工業（株）製のコロネートL（商品名）に代表されるイソシアネート系硬化剤やアミン系硬化剤が用いられる。該硬化剤は、上記強磁性粉末100重量部に対して、0~40重量部、特に1~10重量部配合されることが好ましい。

【0029】尚、磁性層4には、上述の成分の他に、磁気記録媒体に通常用いられている分散剤、防錆剤、防微剤等の各種添加剤を必要に応じて添加することもできる。

【0030】磁性層4は、上述の各成分を溶剤に分散させた磁性塗料を中間層3上に塗布することによって形成される。該溶剤としては、ケトン系の溶剤、エステル系の溶剤、エーテル系の溶剤、芳香族炭化水素系の溶剤および塩素化炭化水素系の溶剤等が挙げられる。上記磁性塗料における該溶剤の配合量は、該磁性塗料に含まれる上記強磁性粉末100重量部に対して、好ましくは80~500重量部、更に好ましくは100~350重量部である。

【0031】上記磁性塗料を調製するには、例えば、上記強磁性粉末及び結合剤等を溶剤の一部と共にナウターミキサー等に投入し予備混合して混合物を得、この混合物を連続式加圧ニーダー等により混練し、次いで、上記溶剤の一部で希釈し、サンドミル等を用いて分散処理した後、潤滑剤等の添加剤を混合して、濾過し、更に硬化剤や上記溶剤の残部を混合する方法等を挙げることができ

る。【0032】上記磁性塗料を塗布して形成される磁性層4の厚さは、S/N比の向上や自己減磁の防止の点から0.05~0.6 μm 、特に0.06~0.35 μm であることが好ましい。

【0033】磁性層4の磁気特性に関し、SFDの値については上述した通りであり、その他の磁気特性、例えば保磁力および飽和磁束密度に関しては下記の通りである。即ち、磁性層4の保磁力は十分な記録再生特性を付与し得る点から119~280kA/mであることが好ましく、更に好ましくは120~250kA/m、一層好ましくは125~222kA/mである。また、磁性層4の飽和磁束密度は、0.1~0.5T、特に0.15~0.45Tであることが好ましい。

【0034】次に中間層3について説明する。中間層3は非磁性粉末および結合剤を含有する層であって、非磁性の層であるか又は磁性を有する層である。中間層3に含有される該非磁性粉末としては、特開平5-73883号公報第27欄38行目~第49行目に記載のものや、 $TiO_2-Al_2O_3$ 、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 La_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Eu_2O

等が挙げられる。これらの非磁性粉末は針状や紡錘状であることが好ましい。特に、該非磁性粉末として針状の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いることが好ましい。

【0035】上記の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にMn原子を含有させると、塗料のチキソトロピー性が良好となることから好ましい。この場合、Mn原子は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中にドーブされていることが好ましい。Mn原子の含有量は、Mn原子を含有する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (即ち、Mn含有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)全体の重量に基づき5~50重量%、特に5~45重量%であることが好ましい。このようなMn含有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、例えば、特開平8-259237号公報第3欄9行目~第4欄22行目に記載の方法によって製造することができる。

【0036】また、上記の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面をLa化合物で表面処理をすると、該 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を小粒径(具体的には100nm以下)とした場合においても、塗料分散性が向上するので好ましい。特に、La化合物とAl化合物とを併用すると分散性の向上の効果が大きい。両者を併用する場合、La原子/Al原子の重量比を1/10~10/1とすると、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒度分布がシャープになり、塗料の分散性および安定性が良好となることから特に好ましい。該表面処理された $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、例えば、ゲーサイト合成過程において、硝酸ランタン水溶液を滴下し、更に必要に応じて硝酸アルミニウム水溶液を滴下し、pHを9程度に調整してゲーサイト表面にLa又はLa及びAlの水酸化物を主成分とする被膜を形成した後に焼成して得られる。

【0037】上記非磁性粉末は、長軸長が250nm以下であることが好ましく、特に25~150nm、更に30~100nmであることが好ましい。該範囲であれば、磁性層4に含まれる強磁性粉末の粒径との関係から、中間層3と磁性層4との界面の平滑性が極めて高くなる。

【0038】上記非磁性粉末は、中間層3の重量を基準として20~95重量%、特に30~90重量%配合されていることが中間層塗料の安定性、中間層の力学的物性の発現および他の無機粉末や有機添加物との混合による物性制御の点から好ましい。

【0039】上記非磁性粉末は、その配向係数が0.4~0.7、特に0.45~0.7となるような配向状態となっていることが好ましい。特に好ましくは0.55~0.7である。上記非磁性粉末がこのような配向状態にあり、かつその配向分布ヒストグラムから得られる近似曲線のピーク位置(角度)が塗布方向(MD方向)を基準軸にした場合において、 $-30^\circ \sim 30^\circ$ の間にあることが好ましい。このピーク位置は、更に好ましくは $-25^\circ \sim 25^\circ$ の間、一層好ましくは $-23^\circ \sim 23^\circ$ の間にある。上記非磁性粉末は、その配向方向が完全に同一方向に揃ってしまうよりも、ある程度のバラつきがある方が、機械的物性と電磁変換特性とのバランスが

とれた磁気記録媒体が得られることから好ましい。尚、上記非磁性粉末が、ある特定の方向に揃っていると、その配向係数は大きくなり(最大で1となる)、揃い方の強度が強くなる。一方、上記非磁性粉末の配向状態が全くランダムな場合、その配向係数は0となる。

【0040】上記配向係数は、具体的には次のようにして求める。即ち、粘着テープを用いて磁気記録媒体から磁性層のみを剥離させて中間層3が露出した試料を作製する。この露出面をFE-SEMにより観察し、上記塗布方向に対する上記非磁性粉末の配向角度を $-90^\circ \sim +90^\circ$ 度の範囲で測定する。この際、予め試料には塗布方向をマーキングしておく。得られた測定値を角度 5° 刻みで、ヒストグラム表示し、近似曲線を求める。この近似曲線のピーク位置(角度)からベースラインを引き、ピークの半値幅を A_{50} とし、 $(180 - A_{50}) / 180$ を算出し、この値を配向係数とする。

【0041】中間層3が磁性の層である場合、該中間層3は磁性粉末を含有している。該磁性粉末としては、強磁性粉末が好ましく用いられ、該強磁性粉末としては硬磁性粉末および軟磁性粉末の何れもが好ましく用いられる。硬磁性粉末としては、例えば、磁性層4に用いられる強磁性金属粉末および強磁性酸化鉄系粉末、並びに強磁性六方晶系フェライト粉末などが挙げられる。一方、上記軟磁性粉末としては、例えば酸化物軟磁性粉末や金属軟磁性粉末などが挙げられる。これらの磁性粉末のうち、特に強磁性六方晶系フェライト粉末を用いることが、中間層3から磁性層4に向かう磁化の分布が狭くなり、磁性層4における磁化反転がシャープになることから好ましい。

【0042】上記強磁性六方晶系バリウムフェライト粉末としては、例えば特開平9-35246号公報第4欄1行目~8行目および同公報第3欄7行目~20行目に記載のものが使用できる。

【0043】中間層3に配合される磁性粉末には、磁性層4に配合される強磁性粉末に施し得る表面処理と同様の処理を施すことができる。また、該磁性粉末には、必要に応じて、希土類元素や遷移金属元素を含有させることもできる。

【0044】中間層3に磁性粉末が配合される場合、その配合量は、上記非磁性粉末の配合量との関係において、上記磁性粉末:上記非磁性粉末=10:90~90:10、特に20:80~80:20(重量比)とすることが好ましい。

【0045】中間層3は、磁性であると非磁性であるとを問わず結合剤を含有し、更に研磨材粒子、潤滑剤、カーボン粉末および硬化剤等の成分を含んでいてもよい。そして、中間層3は、これらの成分および溶剤を含む磁性または非磁性の中間層塗料を支持体2上に塗布することによって形成されている。これらの成分等の詳細は磁性層4と同様であり特に説明しないが、上述した磁性層

4 に関して詳述した説明が適宜適用される。特に、結合剤として、磁性層 4 に配合される、高分子鎖の片末端に極性基を有する高分子結合剤を用いることが好ましい。上記成分の好ましい配合量は、上記磁性粉末および上記非磁性粉末の合計量 1 0 0 重量部（中間層 3 が磁性の層である場合）または該非磁性粉末 1 0 0 重量部（中間層 3 が非磁性の層である場合）に対して、それぞれ以下の通りである。

- ・ 結合剤：8～40 重量部、特に 1 0～2 5 重量部
- ・ 研磨材粒子：1～3 0 重量部、特に 1～1 2 重量部
- ・ 潤滑剤：0. 5～2 0 重量部、特に 1～7 重量部
- ・ カーボンブラック：0. 5～3 0 重量部、特に 2～1 0 重量部

- ・ 硬化剤：0. 5～1 2 重量部、特に 2～8 重量部

また、中間層 3 には、必要に応じて磁性層 4 に配合される添加剤と同様のものを配合することもできる。

【0 0 4 6】中間層 3 の厚さは、磁気記録媒体 1 の耐久性に影響する潤滑剤の保持能力を制御する点から、ある程度の厚みが必要であり、一方、厚すぎると変形時にクラックが発生しやすくなることから、0. 3～3 μm 、特に 0. 5～2. 5 μm であることが好ましい。

【0 0 4 7】中間層 3 が磁性を有する層である場合、その保磁力は、オーバーライト特性及び低域～高域での出力バランスの点から、8 0～3 5 0 k A/m、特に 1 5 0～3 0 0 k A/m であることが好ましい。また、その飽和磁束密度は、高すぎるとオーバーライト特性が悪化してノイズ量が増加し、一方、低すぎると出力が不足する点から、0. 0 2～0. 1 T、特に 0. 0 3～0. 0 9 T であることが好ましい。

【0 0 4 8】図 1 に示す磁気記録媒体 1 における支持体 2 を構成する材料としては、例えば特開平 9 - 3 5 2 4 6 号公報の第 2 欄 3 0～4 2 行に記載されている高分子樹脂等の非磁性材料が挙げられる。これらの材料から構成される上記支持体には、必要に応じて一軸または二軸の延伸処理や、コロナ放電処理、易接着処理等が施されていてもよい。

【0 0 4 9】支持体 2 の厚さには特に制限はなく、2～1 0 0 μm 、特に 2～7 6 μm が好ましい。高容量の磁気テープを得るためには支持体は薄いことが好ましく、具体的には 1～1 3 μm 、特に 1～8 μm であることが好ましい。

【0 0 5 0】支持体 2 の裏面に必要に応じて設けられるバックコート層 5 は、カーボン粉末やモース硬度 4 以上の粉末および結合剤を含む公知のバックコート塗料を特に制限なく用いて形成することができる。バックコート層 5 の厚さは、磁性層 4 及び中間層 3 の厚さとのバランスをとり、磁気記録媒体 1 のカーリング等を防止するために、0. 1～3. 0 μm 、特に 0. 3～1. 0 μm であることが好ましい。

【0 0 5 1】次に、図 1 に示す磁気記録媒体 1 を製造す

る好ましい方法の概略を述べる。まず、上記支持体 2 上に中間層 3 を形成する中間層塗料と磁性層 4 を形成する磁性塗料とを、中間層 3 の厚さ及び磁性層 4 の厚さがそれぞれ所定の値となるようにウェット・オン・ウェット方式により同時重層塗布を行い、磁性層および中間層の塗膜を形成する。即ち、磁性層は、中間層の湿潤時に塗設・形成されていることが好ましい。次いで、これらの塗膜に対して、磁場配向処理を行った後、乾燥処理を行い巻き取る。この後、カレンダー処理を行い、更にバックコート層 5 を形成する。あるいはバックコート層 5 を形成した後に磁性層 4 および中間層 3 を形成してもよい。次いで、必要に応じて、例えば、磁気テープを得る場合には、4 0～8 0℃下にて、6～1 0 0 時間エージング処理し、所望の幅にスリットする。これらの詳細については例えば特開平 9 - 3 5 2 4 6 号公報の第 1 1 欄 5 行～第 1 2 欄 7 行に記載されている。

【0 0 5 2】特に、磁場配向処理における配向磁石通過およびその後の予備乾燥のタイミング、予備乾燥の風量、予備乾燥の温度、並びにそれに続く本乾燥の乾燥ゾーンの設定方法によって、磁性層 4 の S F D の値を 0. 2 未満となすことができる。

【0 0 5 3】スリット後、必要に応じ、磁性層 4 表面の研磨やクリーニング工程等の仕上げ工程を施すこともできる。更に、熱、光、圧力等による物理的処理および／又は磁氣的処理を施してもよい。磁氣的処理の一例としては、高密度記録に対応すべく、磁気記録媒体を構成する何れかの層にトラッキング用のサーボ信号を磁氣的に書き込む処理が挙げられる。

【0 0 5 4】以上、本発明の磁気記録媒体をその好ましい実施形態に基づき説明したが、本発明は、上記実施形態に制限されず、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更が可能である。例えば、図 1 に示す磁気記録媒体 1 には、更に、支持体 2 と中間層 3 又はバックコート層 5 との間にプライマー層を設けたり、長波長信号を使用するハードシステムに対応してサーボ信号等を記録するための他の磁性層及びその他の層を設けてもよい。図 1 に示す磁気記録媒体 1 は、磁性層および中間層を有する重層構造のものであるが、これに代えて中間層を有さない単層構造の磁気記録媒体となすこともできる。また、本発明の磁気記録媒体は、8 mm ビデオテープや DAT テープ、DVC テープ等の画像音声記録テープ、DDS テープや 1 / 4 インチデータカートリッジ（Q I C）テープなどのデータ記録テープ等の磁気テープとして好適であるが、フレキシブルディスクのような磁気ディスク等の他の磁気記録媒体としても適用することもできる。

【0 0 5 5】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明すると共にその有効性を例証する。しかしながら、本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。

尚、以下の例中、「部」及び「%」は特に断らない限りそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0056】実施例および比較例に先立ち、片末端に極性基を有する高分子結合剤の合成例について述べる。

【0057】〔合成例〕攪拌機、温度計および窒素ガス導入口を備えたオートクレーブにイオン交換水1000部、ラウリル硫酸ナトリウム10部および炭酸ナトリウム2部を仕込み、脱気窒素置換した。次いで、塩化ビニル80部、2-メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム5部、ヒドロキシエチルアクリレート10部、 t -ブチルパーオキシド1部およびメタクリル酸グリシジル5部を更に仕込み、攪拌しながら60℃に加温して反応を開始させた。反応が開始して30分経過後より、塩化ビニル300部、ヒドロキシエチルアクリレート50部およびメタクリル酸グリシジル20部を、オートクレーブ

10 して重合反応を行った。更にオートクレーブの圧力が1 kg/cm²になったときに残圧を除き、反応生成物を取り出した。メタノールとイオン交換水との1/1混合溶媒にてこの反応生成物を洗浄し、更に濾過、乾燥させて、高分子鎖の片末端にスルホン酸基（スルホン酸基含有量：1.5×10⁻⁴ eq/g）を有し且つ高分子鎖の側鎖にOH基およびエポキシ基を有する塩化ビニル系共重合体Aを得た。

【0058】〔実施例1〕下記の配合成分（硬化剤を除く）を、それぞれニーダーにて混練し、次いで攪拌機にて分散し、更にサンドミルにて微分散し、1μmのフィルターにて濾過後、硬化剤を最後に添加して、下記組成の磁性塗料および中間層塗料ならびにバックコート塗料をそれぞれ調製した。

15 【0059】

＜磁性塗料組成＞

・鉄を主体とする針状の強磁性粉末	100部
〔Fe:Al:Co:Y（重量比）=72:4.5:22:2.2、長軸長：80nm、結晶子サイズ：17.5nm、保磁力：190kA/m、飽和磁化：140Am ² /kg、BET比表面積：52m ² /g〕	
・アルミナ粉末（平均一次粒径：0.2μm）	10部
・カーボンブラック（平均一次粒径：48nm）	0.5部
・塩化ビニル系共重合体A	10部
・スルホン酸基含有ポリウレタン樹脂（スルホン酸基含有量：40μeq/g）	5部
・ブチルステアレート	3部
・ステアリン酸	2部
・ポリイソシアネート化合物	3部
〔日本ポリウレタン工業（株）製のコロネートHX（商品名）〕	
・メチルエチルケトン	120部
・トルエン	120部
・シクロヘキサノン	50部

【0060】

＜中間層塗料組成＞

・六方晶系バリウムフェライト強磁性粉末	50部
（板径：30nm、BET比表面積：39m ² /g、板面に直角方向の保磁力：150kA/m、飽和磁化：60Am ² /kg）	
・針状のα-Fe ₂ O ₃ （ベンガラ）	50部
（長軸長：80nm、針状比：6、La/Al表面処理、原子比：3/1）	
・アルミナ粉末（平均一次粒径：0.2μm）	5部
・カーボンブラック（平均一次粒径：30nm）	5部
・塩化ビニル系共重合体A	10部
・スルホン酸基含有ポリウレタン樹脂（スルホン酸基含有量：40μeq/g）	5部
・ブチルステアレート	2部
・ステアリン酸	2部
・ポリイソシアネート化合物	3部
〔日本ポリウレタン工業（株）製のコロネートHX（商品名）〕	
・メチルエチルケトン	80部

・トルエン	80部
・シクロヘキサノン	40部
【0061】	
＜バックコート塗料組成＞	
・カーボンブラック	40部
(一次粒子の平均粒径: 18 nm)	
・カーボンブラック	1. 5部
(一次粒子の平均粒径: 75 nm)	
・ポリウレタン樹脂	50部 (固形分)
〔日本ポリウレタン工業 (株) 製のニッポラン 2301 (商品名)〕	
・ニトロセルロース	30部 (固形分)
〔旭化成工業 (株) 製のCelnova BTH 1/2 (商品名)〕	
・硬化剤	4部 (固形分)
〔武田薬品工業 (株) 製のポリイソシアネート、D-250N (商品名)〕	
・銅フタロシアニン	5部
・ステアリン酸	1部
・メチルエチルケトン	140部
・トルエン	140部
・シクロヘキサノン	140部

【0062】厚さ6 μm のポリエチレンテレフタレート支持体上に、中間層塗料および磁性塗料を、中間層および磁性層の乾燥厚さがそれぞれ1. 6 μm 及び0. 2 μm となるように、ダイコーターにて同時重層塗布を行い、それぞれの塗膜を形成した。次いで、これらの塗膜を400 kA/mのソレノイドにより磁場配向処理をした。更に、乾燥炉中にて、80℃の温風を10 m/分の速度で塗膜に吹きつけて乾燥させた。乾燥後、塗膜をカレンダー処理し、磁性層および中間層を形成した。引き続き、上記支持体の反対側の面上にバックコート塗料を乾燥厚さが0. 5 μm になるように塗布し、90℃にて乾燥してバックコート層を形成した。最後に1/2インチ幅にスリットして、図1に示す構造を有する磁気テープを製造した。尚、この磁気テープの中間層における $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の含有量は、該磁性層の重量に基づき37. 9%であった。

【0063】〔実施例2〕実施例1で用いた磁性塗料における強磁性粉末として下記のものを用い、且つ中間層塗料における針状の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として下記のものを用いる以外は実施例1と同様にして磁気テープを得た。

＜中間層塗料＞

- ・六方晶系バリウムフェライト強磁性粉末 40部
- ・(板径: 28 nm、BET比表面積: 37 m²/g、板面に直角方向の保磁力: 150 kA/m、飽和磁化: 58 Am²/kg)
- ・針状のMn含有酸化鉄粉末 (Mnヘマタイト) 60部
- (長軸長: 110 nm、針状比: 8、Al含有量: 4. 5%、Mn含有量: 29%)

【0065】〔比較例1〕実施例1で用いた中間層塗料における針状の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ベンガラ) に代えて、長軸長が270 nmで、針状比が13であり、La及びAlで表面処理が施されていない針状の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

20 ＜磁性塗料＞

- ・鉄を主体とする針状の強磁性粉末
- 〔Fe: Al: Co: Y (重量比) = 72: 4. 8: 22: 3. 2、長軸長: 60 nm、結晶子サイズ: 15. 8 nm、保磁力: 182 kA/m、飽和磁化: 150 Am²/kg、BET比表面積: 50 m²/g〕

25 ＜中間層塗料＞

- ・針状の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ベンガラ)
- (長軸長: 150 nm、針状比: 5、La/Al表面処理、原子比: 0. 5)

30 【0064】〔実施例3〕実施例1で用いた磁性塗料における強磁性粉末として下記のものを用い、且つ中間層塗料における六方晶系強磁性粉末および針状の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ としてそれぞれ下記のものを用いる以外は実施例1と同様にして磁気テープを得た。

- 35 ＜磁性塗料＞・鉄を主体とする針状の強磁性粉末〔Fe: Al: Co: La (重量比) = 71: 4. 5: 22: 3、長軸長: 70 nm、結晶子サイズ: 16. 3 nm、保磁力: 188 kA/m、飽和磁化: 154 Am²/kg、BET比表面積: 49 m²/g〕

(ベンガラ) を用い、六方晶系バリウムフェライト強磁性粉末に代えて、長軸長が300 nmで、針状比が15の強磁性Co- γ 酸化鉄粉末を用い、且つ磁性塗料における針状の強磁性粉末に代えて、下記の強磁性粉末を用

生出力が高く、オーバーライト特性に優れていることが判る。また、実施例で用いた塗料は分散安定性にも優れていることが判る。更に、角形比も高いことが判る。

【 0 0 7 7 】

【発明の効果】以上、詳述した通り、本発明によれば、電磁変換特性およびオーバーライト特性に優れた磁気記録媒体が得られる。また、磁性塗料の分散安定性が高いので、塗布特性が良好となり、塗膜品質の優れた磁性層を有する磁気記録媒体が得られる。

【図面の簡単な説明】

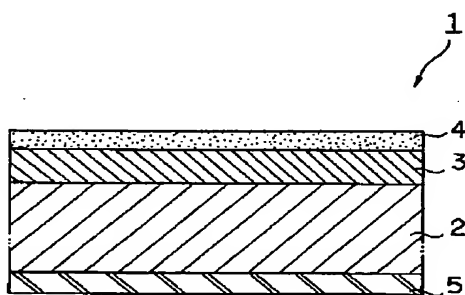
【図 1】本発明の磁気記録媒体の一実施形態の構成を示す概略図である。

【図2】片末端に極性基を有する高分子結合剤のモデルを示す図である。

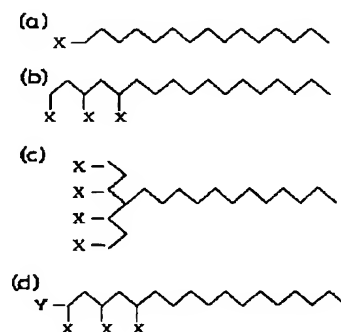
【符号の説明】

- 1 磁気記録媒体
- 2 非磁性支持体
- 3 中間層
- 4 磁性層
- 5 バックコート層

【図 1】



【図 2】



いる以外は実施例 1 と同様にして磁気テープを得た。

・鉄を主体とする針状の強磁性粉末

〔Fe : Al : Co (重量比) = 67 : 3 : 8 : 29、
長軸長 : 120 nm、結晶子サイズ : 19.0 nm、保
磁力 : 182 kA/m、飽和磁化 : 130 Am²/kg、BET 比表面積 : 59 m²/g〕

【0066】〔比較例 2〕実施例 2 で用いた磁性塗料お
よび中間層塗料における塩化ビニル系共重合体に代え
て、日本ゼオン製の塩化ビニル系共重合体 MR-115
(商品名) を用い、且つ中間層塗料における針状の α -
Fe₂O₃ (ベンガラ) に代えて、これと同じ寸法を有
し且つ La 及び Al で表面処理が施されていない針状の
 α -Fe₂O₃ (ベンガラ) を用い、且つ六方晶系バリ
ウムフェライト強磁性粉末に代えて、平均粒径 55 nm
の球状の酸化チタンを用いる以外は実施例 2 と同様にし
て磁気テープを得た。

【0067】〔比較例 3〕実施例 3 で用いた中間層塗料
における針状の Mn 含有酸化鉄粉末に代えて、長軸長が
270 nm で、針状比が 1.0 であり、La 及び Al で表
面処理が施されていない針状の α -Fe₂O₃ (ベンガ
ラ) を用い、六方晶系バリウムフェライト強磁性粉末に
代えて、平均粒径 55 nm の球状の酸化チタンを用い、
且つ磁性塗料における針状の強磁性粉末に代えて、下記
の強磁性粉末を用いる以外は実施例 3 と同様にして磁気
テープを得た。

・鉄を主体とする針状の強磁性粉末

〔Fe : Al : Co (重量比) = 75 : 1.5 : 5 : 23、
長軸長 : 140 nm、結晶子サイズ : 19.3 nm、
保磁力 : 176 kA/m、飽和磁化 : 135 Am²/kg、BET 比表面積 : 51 m²/g〕

【0068】実施例および比較例で得られた磁気テープ
について、磁性層の SFD を下記の方法により測定し
た。また、中間層の α -Fe₂O₃ の配向係数を上述の
方法により測定した。その結果を表 1 に示す。

【0069】＜磁性層の SFD の測定＞粘着テープを用
いて磁気テープから磁性層のみを剥離させ、これを所定
の寸法に打ち抜いて測定用試料を作製した。この試料に

ついて、理研電子(株)製の振動試料型磁力計 VSM を
用い、外部磁場 796 kA/m にてテープ走行方向の S
FD を測定した。

【0070】次に、実施例および比較例で得られた磁気
テープの性能を評価するため、下記の方法で磁性層の角
形比および磁気記録媒体の再生出力を測定すると共にオ
ーバーライト特性を評価した。併せて、実施例および比
較例で用いた磁性塗料の分散安定性を評価した。これら
の結果を表 1 に示す。

【0071】＜角形比の測定＞上記の SFD の測定と同
様に、理研電子(株)製の振動試料型磁力計 VSM を用
いて測定した。

【0072】＜再生出力の測定＞ドラムテスター式評価
機を用い、テープ速度 1.2 m/s、記録周波数 2.7
MHz の条件下にて再生出力を測定した。尚、表 1 にお
いては、再生出力は比較例 1 を 0 dB とした相対値とし
て表した。

【0073】＜オーバーライト特性の評価＞測定する磁
気記録媒体を 3.81 mm 幅の磁気テープ様とした。D
DS-1 ドライブ(データ記録用の DAT ドライブ)を用い、
1.2 MHz 又は 130 kHz の信号を記録し、
次いで各々 4.7 MHz 又は 1.5 MHz の信号を重ね
書きし、残留する 1.2 MHz 又は 130 kHz の信号
の出力レベルを測定した。尚、残留する信号の出力レベ
ルが小さいほどオーバーライト特性は良好である。

【0074】＜磁性塗料の分散安定性の評価＞まず、塗
料の粘度を E 型粘度計にて 30℃ で測定する。この時の
粘度を初期粘度とする。次いで、同一の塗料を密閉容器
に入れ、30℃ で 3 時間静置保存する。保存後、容器の
中程より底の部分の塗料をスポイトで採取して初期粘度
測定時と同様の条件で粘度を測定する。この時の粘度を
3 時間保存粘度とする。磁性塗料の分散安定性の尺度と
して、「3 時間保存粘度」を「初期粘度」で除した値を
用い、その値が小さいほど分散安定性が良好なものとし
て評価する。

【0075】

【表 1】

		磁 性 層		再生出力 (%)	オーバーライト特性 (dB)	磁性塗料 分散安定性	中間層の α -Fe ₂ O ₃ の配向係数
		SFD	角形比				
実 施 例	1	0.14	0.94	125	-1.0	1.6	0.60
	2	0.19	0.90	118	-0.6	1.3	0.57
	3	0.17	0.90	120	-0.7	1.2	0.65
比 較 例	1	0.35	0.86	100	0.0	1.9	0.82
	2	0.40	0.82	95	+0.8	2.2	0.40
	3	0.41	0.87	96	+0.7	2.0	0.44

【0076】表 1 に示す結果から明らかなように、磁性
層に特定の強磁性粉末および結合剤を含有させ、且つ磁

性層の SFD の値を特定の値未満とした実施例の磁気
テープ(本発明品)は、比較例の磁気テープに比して再